OIPE COS					
(to be used for all	TRANSMITTAL FORM (to be used for all correspondence after initial filing) Total Number of Pages in This Submission 7		Application No. Filing Date First Named Inventor Art Unit Examiner Name Attorney Docket Number	10/650,533 August 27, 2003 Yasuko Maruo	
Total Names of	ENCLOS		k all that apply)	701701430	
Extension of Tim Express Abando Information Disc PTO/SB/I Certified Copy of Document(s) Response to Mincomplete Appl Basi Decl	hed esponse Il //declaration(s) he Request homent Request closure Statement Il //declaration(s) he Request homent Request closure Statement Il //declaration Il //declarat	Petition Petition to C Provisional	convert a Application torney, Revocation Correspondence Address isclaimer Refund	After Allowance Communication to Group Appeal Communication to Board of Appeals and Interferences Appeal Communication to Group (Appeal Notice, Brief, Reply Brief) Proprietary Information Status Letter Other Enclosure(s) (please identify below): Request for Priority; return postcard	
	SIGNATURE OF APPLICANT, ATTORNEY, OR AGENT				
Firm or Individual name	Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139 BLAKELY, SOKOLOFF, TAYLOR & ZAFMAN LLP				
Signature Date			Alg colril	<i>0</i> 3	

CERTIFICATE OF MAILING/TRANSMISSION I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

6	PE
720	2 7 2003
ATENT.	TEABEURN EE

EE TRANSMITTAL for FY 2003

Based on PTO/SB/17 (08-03) as modified by Blakely, Solokoff, Taylor & Dafrian (wir) 08/11/2003. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 223/3-1450

(\$)

Effective 01/01/2003. Patent fees are subject to annual revision.

Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.

TOTAL AMOUNT OF PAYMENT

Complete if Known			
Application Number	10/650,533		
Filing Date	August 27, 2003	·	
First Named Inventor	Yasuko Maruo		
Examiner Name			
Group/Art Unit			
Attorney Docket No.	96790P438		

METHOD OF PAYMENT (check all that apply)		FEE CALCULATION (continued)			
	3. ADDITIONAL FEES				
☐ Check ☐ Credit card - ☐ Money ☐ Other ☐ None ☐ Deposit Account	Large l	Entity	Sma	II Entity	у
Doposit recount	Fee	Fee	Fee	Fee	_
Deposit Account Number 02-2666	Code	(\$)	Code	(\$)	Fee Description Fee Paid
Number 02-2000	1051	130	2051	65 25	Surcharge - late filing fee or oath
Deposit Account District Calculate Control on Paragraph I I D	1052	50	2052	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet.
Name Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP	2053	130	2053	130	Non-English specification
The Commissioner is authorized to: (check all that apply)	1812 1804	2,520	1812	2,520	For filing a request for ex parte reexamination
Charge fee(s) indicated below Credit any overpayments		920 •	1804	920	* Requesting publication of SIR prior to Examiner action
Charge any additional fee(s) required under 37 CFR §§ 1.16, 1.17, 1.18 and 1.20.		1,840 *	1805	1,840	
Charge fee(s) indicated below, except for the filling fee					Examiner action
to the above-identified deposit account	1251	110	2251	55	Extension for reply within first month
FEE CALCULATION	1252	420	2252	210	Extension for reply within second month Extension for reply within third month
1. BASIC FILING FEE	1253	950 1,480	2253	475 740	Extension for reply within fourth month
Large Entity Small Entity Fee Fee Fee Fee Description FeePaid	1254 1255	1,210	2254	605	Extension for reply within fifth month
Code (\$)	1404	330	2401	165	Notice of Appeal
. 1001 770 2001 385 Utility filing fee	1402	330	2402	165	Filing a brief in support of an appeal
1002 340 2002 170 Design filing fee	1403	290	2403	145	Request for oral hearing
1003 530 2003 265 Plant filing fee 1004 770 2004 385 Reissue filing fee	1451	1,510	2451	1,510	Petition to institute a public use proceeding
1005 160 2005 80 Provisional filing fee	1452	110	2452	55	Petition to revive - unavoidable
1000	1453	1,330	2453	665	Petition to revive - unintentional
SUBTOTAL (1) (\$)	1501	1,330	2501	665	Utility issue fee (or reissue)
2. EXTRA CLAIM FEES Extra Fee from	1502	480	2502	240	Design issue fee
Claims below FeePaid	1503	640	2503	320	Plant issue fee
Independent - 20 = ^ ^	1460	130	2460	130	Petitions to the Commissioner
Claims X = X Multiple Dependent	1807	50	1807	50	Processing fee under 37 CFR 1.17(q)
	1806 8021	180 40	1806 8021	180 40	Submission of Information Disclosure Stmt Recording each patent assignment per
Large Entity	0021	40	8021	40	property (times number of properties)
Code (\$) Code (\$)	1809	770	1809	385	Filing a submission after final rejection
1202 18 2202 9 Claims in excess of 20				•••	(37 CFR § 1.129(a))
1201 86 2201 43 Independent claims in excess of 3	1810	770	2810	385	For each additional invention to be examined (37 CFR § 1.129(b))
1203 290 2203 145 Multiple Dependent claim, if not paid 1204 86 2204 43 **Reissue independent claims over original	1801	770	2801	385	Request for Continued Examination (RCE)
1204 86 2204 43 **Reissue independent claims over onginal patent	1802	900	1802	900	Request for expedited examination
1205 18 2205 9 **Reissue claims in excess of 20 and over	Other fee	(specify)	ļ		of a design application
I original patent					
SUBTOTAL (2) (\$)		by Basic F	iling Fee	Paid	SUBTOTAL (3) (\$)
**or number previously paid, if greater, For Reissues, see below		(4)			
SUBMITTED BY			- 11		Complete (if applicable)
Name (Print/Type) Eric S. Hyman		gistratic orney/Age		3	30,139 Telephone (310) 207-3800
Signature Shape					Date 10/2/103

OT 2 1 2003 AUG The

DOCKET NO.: 96790P438

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

the Application of:

Yasuko Maruo, et al.

Application No.: 10/650,533

Filed: August 27, 2003

For: OZONE GAS SENSING ELEMENT,

DETECTION APPARATUS, AND MEASUREMENT METHOD

Commissioner for Patents P.O, Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Art Group:

Examiner:

REQUEST FOR PRIORITY

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

COUNTRY	NUMBER	DATE OF FILING
Japan	249503/2002	28 August 2002
Japan	351034/2002	3 December 2002

A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokotoff, Taylor & Zafman LLP

Dated:

Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor Los Angeles, California 90025 Telephone: (310) 207-3800

Melissa Stead

Date

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2002年 8月28日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-249503

[ST. 10/C]:

[JP2002-249503]

出 願 人
Applicant(s):

日本電信電話株式会社

2003年 9月30日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 NTTH145723

【提出日】 平成14年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01N 1/00

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子及び検出装置並びに検出方法

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号日本電信電話株式

会社内

【氏名】 丸尾 容子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号日本電信電話株式

会社内

【氏名】 小川 重男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号日本電信電話株式

会社内

【氏名】 田中 融

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目3番1号日本電信電話株式

会社内

【氏名】 阪田 晴三

【特許出願人】

【識別番号】 000004226

【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社

ページ: 2/E

【代理人】

【識別番号】 100088096

【弁理士】

【氏名又は名称】 福森 久夫

【電話番号】 03-3261-0690

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007467

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子及び検出装置並びに検出方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な多孔体の孔内に、オゾンと反応して可視領域の吸収が変化する色素を備えたことを特徴とするオゾンガスの検知素子。

【請求項2】

前記多孔体の孔内に前記色素とともにアルカリを備えたことを特徴とする請求項1記載のオゾンの検知素子。

【請求項3】 前記多孔体の孔内に前記色素とともに酸性ガス吸収剤を備えたことを特徴とする請求項1記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項4】 前記酸性ガス吸収剤は、グリセリンもしくはトリエタノール アミンであることを特徴とする請求項3記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項5】 前記多孔体の平均孔径は、前記色素が入り込める以上の大きさで、加えて、20nm未満であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項6】 前記色素は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物であって、ジアゾ基を有することを特徴とする請求項1、3乃至5のいずれか1項記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項7】 前記色素は、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1~3 級アミノ基を有することを特徴とする請求項6項記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項8】 前記色素はトリフェニルメタン色素であることを特徴とする 請求項1乃至5のいずれか1項記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項9】 前記色素は、フクソイミン環を有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項10】 前記色素は、インジゴ環を有することを特徴とする請求項 1乃至5のいずれか1項記載のオゾンガスの検知素子。

【請求項11】 光を放出する発光部と、前記発光部の光放出面に受光面を 対向して配置されて前記受光面が受光した光量に応じた電気信号を出力する光検 出部と、その発光部と前記光検出部との間に配置された請求項1乃至10のいず れか1項記載のオゾンガスの検知素子と、前記光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器とを少なくとも備えたことを特徴とするオゾンガスの検出装置。

【請求項12】 前記発光部は発光ダイオードから構成され、前記光検出部はフォトランジスタから構成され、加えて、前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに電源を供給する電池と、前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに前記電池から電源の供給をオンオフするスイッチと、前記フォトトランジスタと前記電池との間に接続された電気計器としての電圧計と、前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、および、前記電圧計それぞれを結線するための端子を備えた端子板と、前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、前記電圧計、および、前記端子板を配置した基板とを備えたことを特徴とする請求項11記載のオゾンガスの検出装置。

【請求項13】 請求項1乃至10のいずれか1項記載の検知素子の光の透過率を測定して第1の透過率を求める第2の工程と、この検知素子を測定対象の気体中に所定時間晒す第3の工程と、第3の工程の後、前記検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める第4の工程と、前記第1の透過率と前記第2の透過率の差により前記測定対象中のオゾンガスを検出することを特徴とするオゾンガスの検出方法。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1\]$

【発明の属する技術分野】

この発明は、オゾンガスの検知素子及び検出装置並びに検出方法に係る。

 $[0\ 0\ 0\ 2]$

【従来の技術】

現在、 NO_X 、SPM、光化学オキシダントによる大気汚染が生じ、環境に対する影響が問題とされている。光化学オキシダントの主成分であるオゾンは、工場や事業所や自動車から排出される NO_X や炭化水素などの汚染物質が太陽光線の照射を受けて光化学反応により生成し、光化学スモッグの原因となっている。

日本では、これらの物質について例えば大気中の光化学オキシダント濃度に環境 基準が設定され、各地で常時監視局での自動測定法によるガス濃度測定が行われ ている。環境基準としては、1時間当たりの平均値が、60ppb以下となって いる。

[0003]

上記自動測定法によるガス濃度測定によれば数 p p b の微量なガスの測定が可能である。しかし、高価で且つメンテナンスを必要とする。また、自動測定する場合には電力費用等として膨大な経費がかかる。その上、電源、標準ガスや設置場所の確保が必要である等制約が多い。しかし、ガス濃度の分布調査や地球環境影響評価を精度良く行うためには、観測点を多くして全国規模で環境の監視を行う必要がある。そのために、安価、小型、かつ使い方が簡便なガスセンサーあるいは簡易測定法(あるいはモニタリング装置)の蓄積的な利用が要望される。

[0004]

かかる要望に応えるべく、現在、半導体ガスセンサー、固体電解質ガスセンサー、電気化学式ガスセンサー、水晶発振式ガスセンサーなど幅広く開発が進んでいる。しかしこれらは短時間での応答を評価するために開発されたものであって、データの蓄積が必要な監視用に開発されたものは少ない。また、検出感度がサブppm(1ppm以下)程度であるために実環境の濃度(例えばオゾンでは約10ppb)には対処できない。また、多くの場合、他ガスによる影響が無視できない。

[0005]

検知管式気体測定器を使う方法についても、その場での短時間での測定を目的 として開発されたものであり、蓄積的な使用は難しい。さらに、測定者が現場に 行かなければならないこと、および色を読みとる際に個人差が出るなどの問題が ある。また多くの場合、他ガスの干渉または妨害が問題となる。

[0006]

簡易測定法としては、吸引ポンプにより精製水で洗浄したガラス瓶に空気が混じらないように採取し、水中のオゾンをヨウ化カリウム溶液に吸収させ、析出したヨウ素を滴定する方法がある。しかし、サンプルだけでなくポンプ等の周辺機

器が必要であったり、採水後すぐにpHの調整が必要、また検出するための処理が必要等の問題がある。

[0007]

以上をまとめると、従来では、環境基準に対応して、ppbオーダで精度良く オゾンガスを検出しようとすると、高価で大がかりな装置構成が必要となり、ま た手間がかかって容易にオゾンガスを検出できないと言う問題があった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より 簡便に精度良くオゾンガスが検出が可能であり、かつ蓄積的な使用が可能であり 、さらに、他ガスの干渉または妨害が問題とならないオゾンガスの検出素子及び 検出装置並びに検出方法を提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明のオゾンガス検知素子は、透明な多孔体の孔内に、オゾンと反応して可視領域の吸収が変化する色素を備えたことを特徴とする。

[0010]

上記オゾンガスの検知素子において、前記多孔体の孔内に前記色素とともにアルカリを備えたことを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

ここで、アルカリとしては、アルカリ自体、あるいはアルカリ塩のどちらでも よい。アルカリ塩としては弱酸と強アルカリとの塩が好ましい。例えば炭酸ナト リウムが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

上記オゾンガスの検知素子において、前記多孔体の孔内に前記色素とともに酸性ガス吸収剤を備えたことを特徴とする。

[0013]

上記オゾンガスの検知素子において、前記酸性ガス吸収剤は、グリセリンもしくはトリエタノールアミンであることを特徴とする。

[0014]

上記オゾンガスの検知素子において、前記多孔体の平均孔径は、前記色素が入り込める以上の大きさで、加えて、20nm未満であることを特徴とする。

[0015]

上記オゾンガスの検知素子において、前記色素は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物であって、ジアゾ基を有することを特徴とする。

[0016]

上記オゾンガスの検知素子において、前記色素は、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1~3級アミノ基を有することを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

上記オゾンガスの検知素子において、前記色素はトリフェニルメタン色素であることを特徴とする。

[0018]

上記オゾンガスの検知素子において、前記色素は、フクソイミン環を有することを特徴とする。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

上記オゾンガスの検知素子において、前記色素は、インジゴ環を有することを 特徴とする。

[0020]

かかる色素として、より具体的には、オレンジI、オレンジII、オレンジG、メチルオレンジ、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、フクシン、ビスマルクブラウン、メチルイエロー、インジゴ、インジゴカルミンなどが好適に用いられる。

[0021]

本発明のオゾンガスの検出装置は、光を放出する発光部と、前記発光部の光放 出面に受光面を対向して配置されて前記受光面が受光した光量に応じた電気信号 を出力する光検出部と、その発光部と前記光検出部との間に配置された上記オゾ ンガスの検知素子と、前記光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器と を少なくとも備えたことを特徴とする。

[0022]

上記オゾンガスの検出装置において、前記発光部は発光ダイオードから構成され、前記光検出部はフォトランジスタから構成され、加えて、前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに電源を供給する電池と、前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに前記電池から電源の供給をオンオフするスイッチと、前記フォトトランジスタと前記電池との間に接続された電気計器としての電圧計と、前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、および、前記電圧計それぞれを結線するための端子を備えた端子板と、前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、前記電圧計、および、前記端子板を配置した基板とを備えたことを特徴とする。

[0023]

本発明のオゾンガスの検出方法は、上記検知素子の光の透過率を測定して第1の透過率を求める第2の工程と、この検知素子を測定対象の気体中に所定時間晒す第3の工程と、第3の工程の後、前記検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める第4の工程と、前記第1の透過率と前記第2の透過率の差により前記測定対象中のオゾンガスを検出することを特徴とする。

[0024]

【作用】

以下、本発明の作用をオゾンガスの検出手順を説明しつつ説明する。

[0025]

まずオゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素を透明な多孔体の 孔中に配置した検知素子を用意する。

[0026]

次に、その検知素子の光透過率を測定して第1の透過率を求める。次に、所定時間、この検知素子を測定対象の気体中に晒す。次に、その後で、検知素子の光通過率を測定して第2の透過率を求める。そして第1の透過率と第2の透過率の差により測定対象の気体中のオゾンガスを検出するようにした。

[0027]

このように構成した結果、オゾンガスが存在する雰囲気に検知素子を晒すと、

検知素子の孔内に吸着したオゾンガスにより、例えば色素のジアゾ基などの2重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色が変化して第1の透過率と第2の透過率に差が発生するので、このことによりオゾンガスが検出できる。

[0028]

また、この発明のオゾンガスの検出方法では、まずオゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素およびアルカリの混合物を透明な多孔体の孔中に配置した検知素子を用意する。次に、その検知素子の光透過率を測定して第1の透過率を求める。次に、所定時間、この検知素子を測定対象の気体中に晒す。次に、その後で、検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める。そして、第1の透過率と第2の透過率の差により測定対象の気体中のオゾンガスを検出するようにした。

[0029]

このように構成した結果、オゾンガスが存在する雰囲気に検知素子を晒すと、 検知素子の孔内に吸着したオゾンガスにより、例えば色素のC=Cなどの2重結 合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化 する。従って、検知素子の色が変化して第1の透過率と第2の透過率に差が発生 するので、このことによりオゾンガスが検出できる。

[0030]

また、この発明のオゾンガスの検出方法では、まずオゾンガスと反応して可視領域の吸光度が変化する色素および酸性ガス吸収体の混合物を透明な多孔体の孔中に配置した検知素子を用意する。次に、その検知素子の光透過率を測定して第1の透過率を求める。次に、所定時間、この検知素子を測定対象の気体中に晒す。次に、その後で、検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める。そして、第1の透過率と第2の透過率の差により測定対象の気体中のオゾンガスを検出するようにした。

[0031]

このように構成した結果、オゾンガスが存在する雰囲気に検知素子を晒すと、 検知素子の孔内に吸着したオゾンガスにより、例えば色素のN=Nなどの2重結 合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化する。従って、検知素子の色が変化して第1の透過率と第2の透過率に差が発生するので、このことによりオゾンガスが検出できる。

[0032]

また、この発明のオゾンガスの検出装置は、光を放出する発光部と、その発光部の光放出面に受光面が対向して配置されてその受光面が受光した光量に応じた電気信号を出力する光検出部と、発光部と光検出部との間に配置された検知素子と、光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器とを少なくとも備え、検知素子は、透明な多孔体と、その多孔体の孔内に配置されてオゾンガスと反応して可視領域の吸収スペクトルが変化する色素から構成するようにした。

[0033]

このようにして構成した結果、検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると例えば色素のN=N、C=Cなどの2重結合が壊されて、色素分子の電子状態が変化して可視領域の吸収スペクトルが変化するので検知素子の色が変化した状態になる。一方で、発光部から放出された光は検知素子を介して光検出部に入射するので、その検知素子の色の変化が、光検出部の出力した電気信号の変化として電気計器に計測される。

[0034]

【実施例】

以下この発明の実施例を図を参照して説明する。

[0035]

(実施例1)

実施例1におけるオゾンガスの検出方法について説明する。

[0036]

まず、オゾンガスの検知素子の作製方法について説明すると、図1 (a) に示すように、色素としてオレンジIを水とエタノールの混合液に溶解した検知剤溶液101を、容器102中に作製する。ここで、オレンジIの濃度は0.2%とした。

[0037]

次に、図1 (b) に示すように、この検知剤溶液101に、平均孔径4nmの 多孔質ガラスである多孔体103を浸潰した。この多孔体103は、コーニング 社製のバイコール7930を用いた。また、多孔体は8 (mm)×8 (mm)で 厚さ1 (mm) のチップサイズとした。

[0038]

以上示した多孔体103を検知剤溶液101に24時間浸潰し、多孔体103の孔内に検知剤溶液を含浸させた後でこれを風乾し、そして、図1(c)に示すように、窒素ガス気流中に24時間以上放置して乾燥し、検知素子103aを作製する。なお、ここでは検知素子を板状としたが、これに限るものではなく、ファイバ状に形成するようにしても良い。

[0039]

次に、その検知素子103aを用いたオゾンガスの検出方法について説明すると、まず、図1(d)に示すように、この検知素子103aの厚さ方向の吸光度を測定する。なお、図1(d)において、Ioは入射信号光強度、Iは透過光強度である。

[0040]

次に、図1(e)に示すように、例えば100ppbの濃度のオゾンが存在する検出対象の空気104中に、その検知素子103aを3時間晒す。そして、その検知素手103aを検出対象の空気104中より取り出し、図1(f)に示すように、この検知素子103aの厚さ方向の吸光度を再び測定した。

$[0\ 0\ 4\ 1]$

この2回の吸光度の測定(吸光光度分析)結果を図2に示す。透過光測定波長350nm以下は、検知素子を構成する多孔質ガラス(バイコール7930)自体の吸収があるために測定していない。図2では、検出対象の空気に晒す前の吸光度の測定結果を破線で示し、晒した後の吸光度の測定結果を実線で示す。

$[0\ 0\ 4\ 2]$

まず、実線および破線と共に、水の吸収が波長1350nm付近と1900nm付近にある。この吸収は、検出対象空気の湿度および検知素子の放置時間により変化した。従って、この実施例1の検知素子を用いたオゾンガスの検出方法で

は、有効な測定波長範囲は350~1000nmと判断される。

[0043]

そして、波長400~600nmの特に480nm付近において、実線と破線との間に大きな変化がみられる。つまり、検出対象空気に晒した後の吸光度の測定では、波長480nmにおける吸収が減少している。従って、検出対象空気に晒すことで、検知素子中の色素が分解され新たな分解物が生成されていることになる。そして、この生成物はオレンジIの分子骨格に含まれるジアゾ基が分解したものと推定できる。

[0044]

前述したように、多孔体である検知素子は、まず、図3に示すような、例えば 平均孔径が20nm以下の孔301を複数備えた透明なマトリクス吸着剤である 。そして、この検知素子(多孔体)302の孔301中には、色素が配置されて いる。そして、このような多孔体を空気中に晒すと、実際には、空気中の水分が 孔内に吸着して薄い水の膜を作る。結果として、この多孔体である検知素子30 2の孔301内壁には、色素が溶解している水溶液(検知剤液)の薄い膜303 が形成された状態となっている。

[0045]

そして、その孔301内に入ってきたオゾン分子304は、色素と出会って、ジアゾ基を攻撃し、分子全体に伸びていたπ電子系を2つに分断する。分断された分子はもはや480nm付近の吸収は持たず、多孔体の色は薄くなる。

[0046]

従って、例えば、分光光度計(吸光光度計)によりその吸収スペクトルを測定すれば、分解された分子の定量を行うことが出来、これにより間接的にオゾンガスの測定を行うことが出来る。ここで、例えば、多孔体を色素の光吸収波長域において光が透過する材料から構成すれば、オゾンガスを吸着させた多孔体の光吸収特性を測定することで、吸着したオゾンガスの検出が行えることになる。

[0047]

この実施例1では、前述したように、オゾン濃度が100ppbの空気中に、 検知素子を24時間晒した結果の測定である。そして、吸光度の測定の結果は、 図2に示したように、波長480nmにおける吸光度の変化が0.17程度と高く、高感度な100ppbレベルのオゾンガスの検出が出来ている。

[0048]

測定は吸光光度計の薄膜測定用ホルダに、この実施例1の検知素子を入れるだけであり、簡単に行うことが出来た。そして、その吸光度の差と濃度の関係を求めればppbレベルの定量が可能となる。

[0049]

感度指数として暴露量(濃度(ppb)×暴露時間(時間))当たりの最大吸収波長での吸光度変化を求めた。この実施例 1(図 2)の場合、 100ppbのオゾンガスに 24 時間暴露した際の吸光度変化は 0.17であり、感度指数は $7.1\times10^{-5}ppb^{-1}\cdot hr^{-1}$ となり、非常に高い感度が得られた。

[0050]

ところで、色素として例えばオレンジII、オレンジG、メチルオレンジ、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、フクシン、ビスマルクブラウン、メチルイエロー、インジゴ、インジゴカルミンなどを用いるようにしても良い。また色素を多孔体の孔内に導入する方法として、上述したように、溶液として多孔体に含浸させて孔中に導入して乾燥する方法の他に、蒸着して孔中に導入する方法がある。また、他の化合物と混合し、ゾルゲル法により多孔体を作製する際にそれらを孔中に導入する方法がある。

[0051]

以上のように、この実施例1によれば、多孔体の孔内に色素を備えた検知素子を用いるようにしたので、検出対象のオゾンガスの吸着面積が増大し、従来の方法に比較して感度および蓄積容量を増大させることが出来た。

[0052]

また、検知素子を構成している多孔体が、おおよそ350~1000nmの波 長領域において、高い透過率を有しているので、検知素子の透過率を測定するこ とで、オゾンが検知素子に吸着することで分解される色素の吸光度の変化を測定 できた。すなわち、この実施例1によれば、検知素子を検出対象空気に晒す前と 晒した後とで検知素子の吸光度を測定すれば、検知素子に吸着したオゾンガスの 検出が出来るので、オゾンガスの検出が容易に行えた。そして、吸光度の測定に おいては、単一ピークの変化を見ればよいので、測定が容易であった。

[0053]

また、この実施例1における検知素子によれば、図4に示すように、測定対象の空気におけるオゾンガス濃度が高くなると、その検知素子の所定の波長における光の透過率が増加していく。その所定の波長は、ここではおおよそ480 nmである。

[0054]

以上示したように、この実施例1によれば、小型な検知素子を用い、この光学的な変化によりオゾンガスの検出が出来るので、非常に簡便に精度良くオゾンガスが検出できるという効果を有している。

[0055]

ここで、検知素子を構成する多孔質ガラス(ほう珪酸ガラス)から構成した場合、その平均孔径を20nm以下とすることで、可視UV波長領域(波長200~2000nm)での透過スペクトルの測定において、可視光領域(350~8000 nm)では光が透過した。

[0056]

しかし、平均孔径がそれ以上となると、可視領域で急激な透過率の減少が観測された。

[0057]

以上の結果を図5に示す。図5では、点線が石英ガラスの透過率を示し、1点鎖線がほう珪酸ガラスからなる孔径2.5 nmの多孔体の透過率を示し、実線が上述した実施例1で用いたバイコール7930の透過率を示し、破線がほう珪酸ガラスからなる孔径20nmの多孔体の透過率を示している。なお、1点鎖線と破線で示すサンプルは、ゲルテック社製のものである。また、すべて、透過率測定方法の厚さは1mmとした。

[0058]

上述の結果から、多孔体は、平均孔径が20nm以下とすることが好ましいことがわかる。また、350~800nmの可視領域で透明な多孔体を用いること

が好ましい。なお、上述した実施例1においては、多孔体の比表面積は1g当たり100m2以上である。

[0059]

(実施例2)

次に、本発明の実施例2について説明する。

[0060]

まず、この実施例 2 におけるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する。

[0061]

アルカリ溶液として炭酸ナトリウムを水に溶解した液を作製した。ここで炭酸ナトリウムの濃度は5%とした。

[0062]

[0063]

そして、この多孔体をアルカリ溶液に2時間浸潰し、その後純水で洗浄した。

[0064]

次に、フクシンをエタノールに溶解し検知剤溶液を作製した。ここで、フクシンの濃度は 0.002%とした。次に、この検知剤溶液にアルカリ溶液に浸潰し、純水で洗浄した後の多孔体を 2 時間浸潰し、多孔体の孔内に検知剤溶液を含浸させた後でこれを風乾し、そして窒素ガス気流中に半日間以上放置して乾燥することで、この実施例 2 の検知素子を作製した。

[0065]

また、比較としてアルカリ溶液の代わりに純水に浸潰し、その後フクシン溶液に浸潰して、比較の検知素子を作製した。

[0066]

図6には、この実施例2の検知素子と比較の検知素子を窒素ガス中に放置した

場合の545nmの吸光度の変化を示した。アルカリ処理を行わない比較の検知素子は窒素中でも吸光度が変化するが、アルカリ処理を行うと吸光度は変化せず安定していることが示された。

[0067]

図7には、アルカリ処理を行った実施例2の検知素子を、測定対象の空気に晒す前と晒した後の吸収スペクトルを示した。破線は晒す前の状態を示している。そして、実線が、100ppbの濃度のオゾンガスが存在する空気中に、この実施例2の検知素子を24時間晒した後の結果を示している。

[0068]

図7から明らかなように、実線には、545nmの吸収の減少が見られる。これはオゾンによりフクシン分子中のフクソイミン環が壊され、 π 電子系が分断されたためと推測される。そして、その吸光度変化も0.1程度と高く、この実施例2の検知素子を用いたオゾンガスの検出でも、高感度なp p b レベルのオゾンガスの検出が可能なことが判った。

[0069]

実施例 1 と同様に実施例 2 (図 7)についても感度指数を求めると 4 . 2×1 0^{-5} p p b -1 · h r -1 となり、非常に高い感度が得られたことがわかる。

[0070]

(実施例3)

次に、本発明の実施例3について説明する。

[0071]

まず、この実施例3におけるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明すると、色素としてメチルオレンジと、酸性ガス吸収体としてトリエタノールアミンとを水に溶解した検知剤溶液を作製した。ここでメチルオレンジの濃度は0.35%、トリエタノールアミンの濃度は1.0%とした。

[0072]

次に、その検知剤溶液に、平均孔径4 n m の多孔体を浸潰した。この多孔体は、前述した実施例1、2と同様に、コーニング社製のバイコール7930を用いた。多孔体は、8 (mm)×8 (mm)で厚さ1 (mm)のチップサイズとした

0

[0073]

そして、この多孔体を検知剤溶液に2時間浸潰し、多孔体の孔内に検知剤溶液を含浸させた後でこれを風乾し、そして、窒素ガス気流中に半日間放置して乾燥することで、この実施例3の検知素子を作製した。

[0074]

図8には、この実施例3の検知素子を、測定対象の空気に晒す前と晒した後の吸収スペクトルを示した。破線は晒す前の状態を示している。そして、実線が、100ppbの濃度のオゾンガスが存在する空気中に、この実施例3の検知素子を24時間晒した後の結果を示している。

[0075]

この実施例では、図8に示すように、実線では波長510nm付近の吸収が減少している。この減少は0.3程度であり、充分高感度なppbレベルのオゾンガスの検出が可能である。

[0076]

[0077]

また、トリエタノールアミンを除いた比較の検知素子を作製して酸性ガスであるNO2の妨害の影響を調べたところ、比較の検知素子ではNO2の妨害が観測されたが、実施例3の検知素子については妨害が観測されなかった。

[0078]

(実施例4) 次に、この発明の第4の実施例について説明する。

はじめに、この実施例 4 におけるオゾンガスの検知素子の作製方法について説明する。 まず、色素としてオレシジを水に溶解し検知剤溶液を作製した。ここでオレンジの濃度は 0.2%とした。

[0079]

次に、この検知剤溶液に平均孔径4 n mの多孔体を約2時間浸潰し、この多孔体に検知剤溶液を含浸させた。この多孔体は、前述した実施例1~3と同様に、

コーニング社製のバイコール 7 9 3 0 を用いた。また、多孔体は、8 (mm) × 8 (mm) で厚さ1 (mm) のチップサイズとした。

[0080]

次いで、検知剤溶液を含浸させた多孔体を、溶液から取り出して風乾し、そして窒素ガス気流中に半日間以上放置して乾燥することで、この実施例4の検知素子を作製した。 この検知素子を、オゾン濃度100ppbの空気に晒したところ、目視状態ではその色がオレンジが薄く変化した。この変化を吸光光度計で測定した結果、図9に示すように変化が観測された。図9では、初期の濃いオレンジ色の検知素子の測定結果を破線で示し、薄く変化した状態の検知素子の測定結果を実線で示している。この変化は非可逆であった。また、オゾン濃度を100ppb~1ppmの範囲で変化させたところ、光吸収の強度が異なるだけで、ほぼ同様のスペクトル変化が見られた。

[0081]

次に、その検知素子を、オゾン濃度が約20ppbの大気に晒したところ、その吸光度に図10に示すような変化が観測された。図10では、初期の濃いオレシジ色の検知素子の測定結果を破線で示し、検体空気に晒した後の測定結果を実線で示している。そして、この変化も非可逆であった。 以上示したように、この実施例4における検知素子を用いても、オゾンガスの検出が可能であり、また、大気中におけるオゾンガスを検出することが出来る。

[0082]

(実施例5) 以下、本発明の実施例5について説明する。ここでは、上述した オゾンガス検知素子を用いたオゾンガスの検出装置について説明する。

[0083]

このオゾンガスの検出装置は、図10に示すように、例えば、所定の波長の光を発するLEDからなる発光部1001からの発光光を、検知素子1002に照射し、その透過光を受光部1003で受光する。この受光部1003では、受光光を光電変換して信号電流を出力する。また、変換増幅部1004では、その出力された信号電流を増幅して電流一電圧変換する。また、A/D変換部1005では、その電圧信号をデジタル信号に変換する。そして、出力検出部1006よ

りそのデジタル信号が検出結果として出力される。

[0084]

ここで検知素子1002は、例えば、前述した実施例 $1\sim4$ の検知素子である。また、発光部1001には、例えば、470nmの発光波長を有する青色LEDを用いればよい。

[0085]

そして、例えば、実施例1の検知素子による検出装置で、オゾン濃度50ppb~500ppbの乾燥空気雰囲気および大気中でオゾンガスの検出を行ったところ、検知素子がオゾンガスに晒されていない初期状態とは異なった出力が得られた。

[0086]

このように、この実施例5によれば、オゾンガスの検出装置を簡単に構成できる。

[0087]

(実施例6)

以下、本発明の実施例 6 について説明する。以下では、上述したオゾンガスの 検出装置の別の形態について説明する。

[0088]

この実施例6では、図11に示すように、12cm×6cm程度の基板上1101内に、波長470nmの青色の光を発するLED1102と、このLED1102発光面に対向して受光面が配置されるように、フォトトランジスタ1103を配置する。このフォトトランジスタは、400~1100nmの波長域に光感度を持っている。そして、これらLED1102とフォトトランジスタ1103には、端子板1104を介して直列に接続配置した2つの単3の電池1105から電源が供給される構成となっている。

[0089]

また、それら光源の供給は、スイッチ1106によりオンオフ出来るように構成している。すなわち、端子板1104の端子を利用して回路を組み立てている。端子番号1にフォトトランジスタ1103の配線を、端子番号2にスイッチ1

106の配線を、端子番号3にLED1102の配線を、端子番号4にスイッチ 1106と電池1105の配線を、端子番号5に電池1105とLED1102 とフォトトランジスタ1103の配線をそれぞれ接続してある。

[0090]

また、フォトトランジスタ1103からの出力電圧が、1桁(V)のオーダーとなるように、抵抗1107、1108を設けている。

[0091]

そして、LED1102とフォトトランジスタ1103の間に、前述した実施例1~4で示したような検知素子1110を配置し、端子板1104の端子番号1と端子番号2の間に電圧計を接続して電圧を測定することで、このオゾンガス検出装置では、検知素子1110に吸着したオゾンガスの測定を行う。

[0092]

このように、この実施例6によれば、12cm×6cm程度の面積中に、精度の良いオゾンガスの検出装置を構成できる。また、一般に市販されている電池を電源として構成できるので、より簡便にオゾンガスの検出が出来るようになる。

[0093]

【発明の効果】

(1) 本発明のオゾンガスの検知素子は、透明な多孔体の孔内にオゾンガスと反応して分解する色素を少なくとも備えるようにした。

[0094]

このようにして構成した結果、オゾンガスの検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると、その結果色素を分解するので、オゾンガスの検知素子の色が薄くなる状態となる。従って、このオゾンガスの検知素子は、色の変化を見ればオゾンガスが検出できるので、このオゾンガスの検知素子を用いることで、従来の手法に比較してより簡便に精度良くオゾンガスが検出できるようになる。

[0095]

(2) 前記多孔体の孔内に前記色素とともにアルカリとを備えたことにより、窒素中でも吸光度は変化せず安定させることができる。

[0096]

(3) 前記多孔体の孔内に前記色素とともに酸性ガス吸収剤とを備えたことにより、 NO_2 による妨害を受けることなくオゾンの検出が可能となる。

[0097]

(4)前記酸性ガス吸収剤がグリセリンもしくはトリエタノールアミンである場合には、 NO_2 による妨害を受けることなくオゾンの検出が可能となるという効果がより一層向上する。

[0098]

(5)前記多孔体の平均孔径は、前記色素が入り込める以上の大きさで、加えて、20nm以下であることにより、可視UV波長領域(波長200~2000nm)での透過スペクトルの測定において、可視光領域(350~800nm)での光が透過させることが可能となる。

[0099]

(6) 前記色素はベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物であって、ジアゾ基を有する場合には、他のガスが存在してもオゾンを特異的に検出することが可能となる。

[0100]

(7) 前記色素は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物であって、ジアゾ基を有するとともに、さらに水酸基もしくは亜硫酸基もしくは1~3級アミノ基を有する場合には、他のガスが存在してもオゾンを特異的に検出することが可能となるとともに、色素の安定性が得られ、より安定的にオゾンを検出することが可能となる。

$[0\ 1\ 0\ 1]$

(8) 前記色色素はトリフェニルメタン色素である場合には、他のガスが存在してもオゾンを特異的に検出することが可能となる。

[0102]

(9) 前記色色素はフクソイミン環を有する場合には、他のガスが存在してもオ ゾンを特異的に検出することが可能となる。

[0103]

(10)前記色素はインジゴ環を有する場合には、他のガスが存在してもオゾン を特異的に検出することが可能となる。

[0104]

(11)本発明のオゾンガスの検出装置は、光を放出する発光部と、前記発光部の光放出面に受光面を対向して配置されて前記受光面が受光した光量に応じた電気信号を出力する光検出部と、その発光部と前記光検出部との間に配置された本発明に係るオゾンガスの検知素子と、前記光検出部が出力した電気信号の状態を測る電気計器とを少なくとも備えるように構成した。

[0105]

このように構成した結果、検知素子の孔内にオゾンガスが浸入してオゾンガスが吸着すると、色素を分解するので色が薄くなった状態になる。一方で、発光部から放出された光は検知素子を介して光検出部に入射するので、その検知素子の色の変化が、光検出部の出力した電気信号の変化として電気計器に計測される。

[0106]

従って、このオゾンガスの検出装置を、測定対象とする雰囲気に配置することでオゾンガスの検出が精度良くできるので、従来の手法に比較してより簡便に精度良くオゾンガスが検出できるようになる。

[0107]

(12)上記オゾンガスの検出装置においてさらに、前記発光部は発光ダイオードから構成され、前記光検出部はフォトランジスタから構成され、加えて、前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに電源を供給する電池と、前記発光ダイオードおよびフォトトランジスタに前記電池から電源の供給をオンオフするスイッチと、前記フォトトランジスタと前記電池との間に接続された電気計器としての電圧計と、前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、および、前記電圧計それぞれを結線するための端子を備えた端子板と、前記発光ダイオード、前記フォトトランジスタ、前記電池、前記スイッチ、前記電圧計、および、前記端子板を配置した基板とを備るように構成した。

[0108]

これにより、小さな面積中に、精度の良いオゾンガスの検出装置を構成できる

ページ: 21/

。また、一般に市販されている電池を電源として構成できるので、より簡便にオ ゾンガスの検出が出来るようになる。

[0109]

(13)本発明のオゾンガス検出方法は、本発明に係る検知素子の光の透過率を測定して第1の透過率を求める第2の工程と、この検知素子を測定対象の気体中に所定時間晒す第3の工程と、第3の工程の後、前記検知素子の光透過率を測定して第2の透過率を求める第4の工程と、前記第1の透過率と前記第2の透過率の差により前記測定対象中のオゾンを検出することにより構成した。

[0110]

このように構成した結果、オゾンガスが存在する雰囲気に検知素子を晒すと、 検知素子の孔内に吸着した色素が分解される。従って、検知素子の色が変化して 第1の透過率と第2の透過率に差が発生するので、このことによりオゾンガスが 検出できる。

[0111]

従って、検知素子を測定対象とする雰囲気に晒した後、検知素子の色の変化を 見ればよいので、従来の手法に比較してより簡便に精度良くオゾンガスが検出で きるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施例におけるオゾンガスの検出方法について説明する説明図である。

図2

実施例1の検出方法における2回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図3】

実施例1の検知素子の構成を示す説明図である。

図4

実施例1の検知素子におけるオゾン濃度と透過率との関係を示す相関図である

【図5】

ガラスからなる多孔体と、光透過率の関係を示す相関図である。

【図6】

この発明の第2の実施例における検知素子の特性を示す特性図である。

【図7】

実施例2の検出方法における2回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図8】

実施例3の検出方法における2回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図9】

実施例4の検出方法における2回の吸光度の測定結果を示す特性図である。

【図10】

実施例4の他の検出方法における2回の吸光度の測定結果を示す特性図である

【図11】

この発明の第5の実施例におけるオゾンガスの検出装置の概略的な構成を示す構成図である。

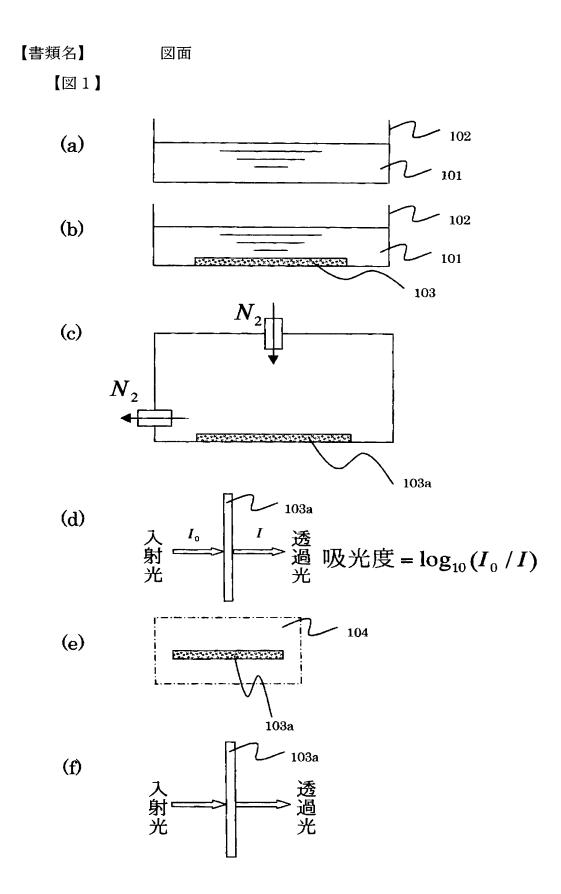
【図12】

この発明の第6の実施例におけるオゾンガスの検出装置の概略的な構成を示す構成図である。

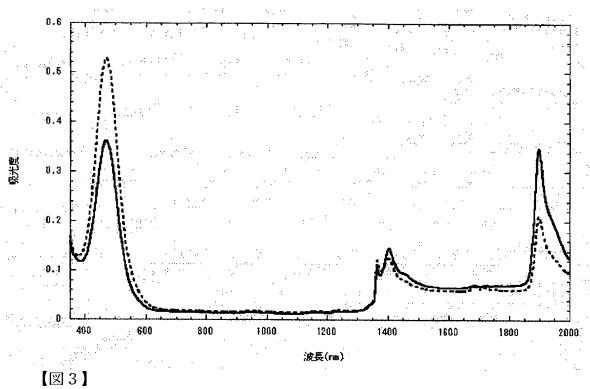
【符号の説明】

- 101・・・検知剤溶液、
- 102···容器、
- 103. · · · 多孔体、
- 103a···検知素子、
- 104・・・検出対象の空気、
- 301 · · · 孔、
- 302・・・検知素子(多孔体)、
- 303・・・水溶液(検知剤溶液)の薄い膜、
- 304・・・オゾン分子

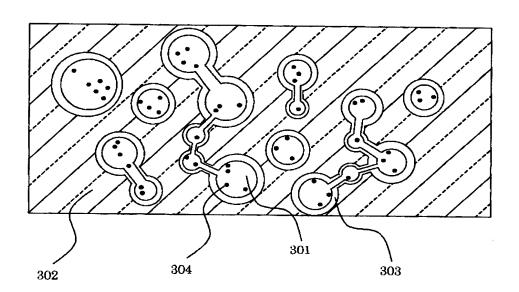
ページ: 23/E



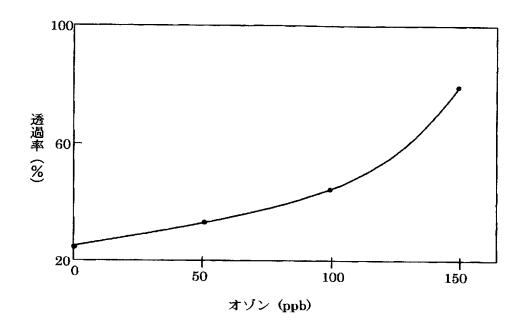




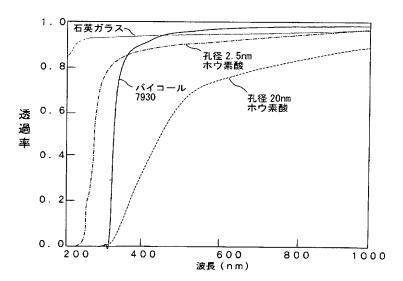




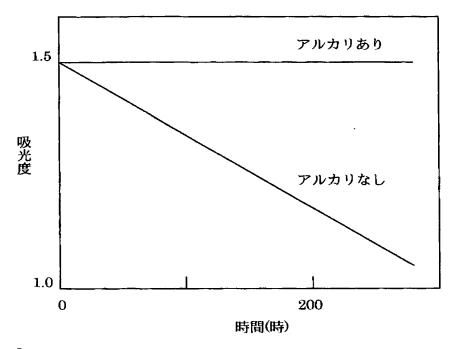
【図4】



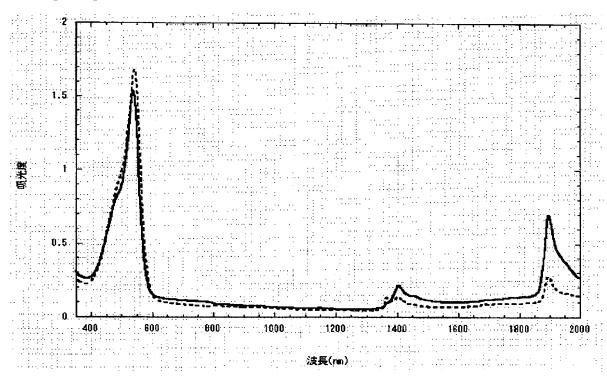
[図5]



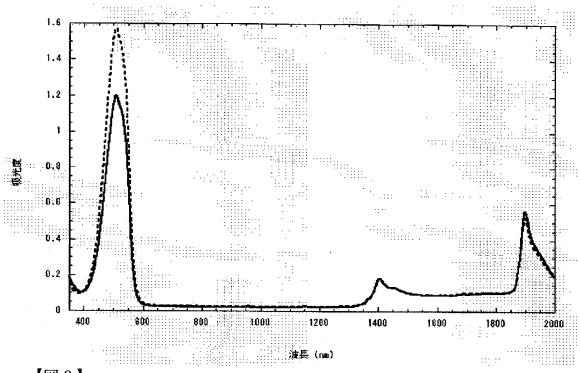
【図6】



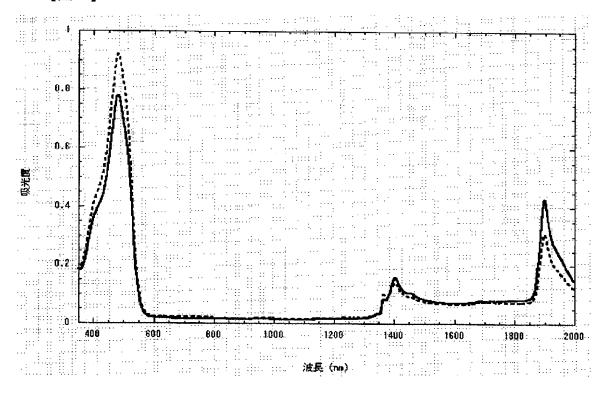
【図7】



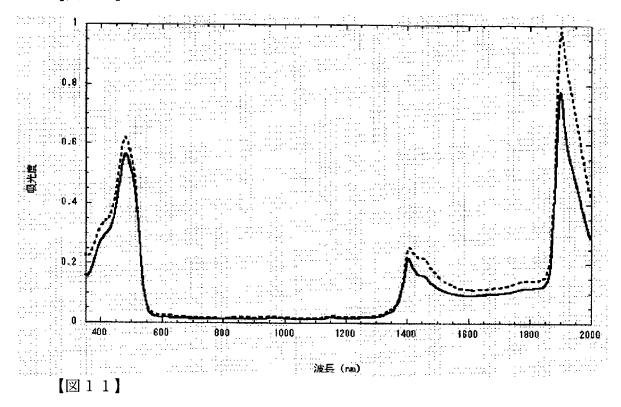


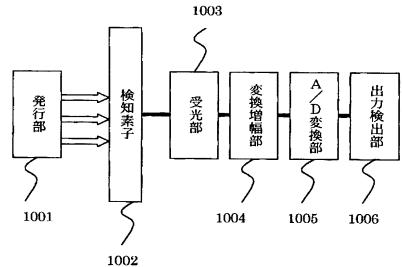


【図9】

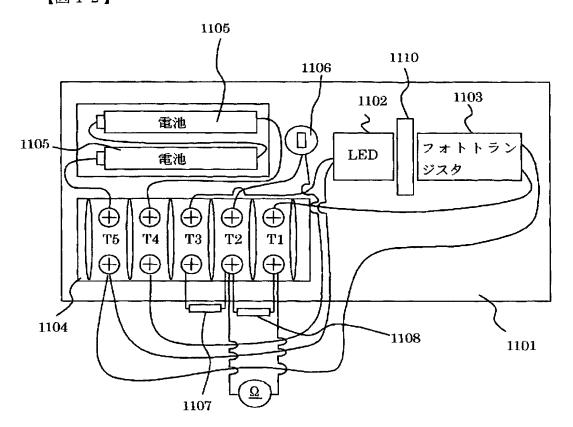


【図10】





【図12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】より簡便に精度良くオゾンガスが検出が可能であり、かつ蓄積的な使用が可能であり、さらに、他ガスの干渉または妨害が問題とならないオゾンガスの検出素子及び検出装置並びに検出方法を提供すること。

【解決手段】透明な多孔体の孔内に、オゾンと反応して可視領域の吸収が変化する色素を備えたことを特徴とする。

【選択図】 図1

職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号

特願2002-249503

受付番号

50201281294

書類名

特許願

担当官

伊藤 雅美

2 1 3 2

作成日

平成14年 9月 2日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

「【発明の名称】」の欄は「オゾンガスの検知素子及び検出装置並びに検出方法 」で改行し、行頭に「【特許請求の範囲】」の項目を記録しました。

「【請求項1】」の欄は「検知素子。」で改行し、行頭に【請求項2】を 記録しました。

訂正前内容

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子及び検出装置並びに検出方法【特許請 求の範囲】

検知素子。 【請求項2

前記多孔体の孔内に前記色素とともにアルカリを備えたことを特徴とする請 訂正後内容

【発明の名称】 オゾンガスの検知素子及び検出装置並びに検出方法 【特許請求の範囲】

検知素子。

【請求項2】 前記多孔体の孔内に前記色素とともにアルカリを備えたことを 特徴とする請

特願2002-249503

出願人履歴情報

識別番号

[000004226]

1. 変更年月日

1999年 7月15日

[変更理由]

住所変更

住 所 氏 名 東京都千代田区大手町二丁目3番1号

名 日本電信電話株式会社

_